

PROCES FOR POLYMERIZING A VINYL MONOMER

Patent number: JP52052984
Publication date: 1977-04-28
Inventor: MIZUNO TETSUYA; others: 01
Applicant: SHINNITSUTOU KAGAKU KK
Classification:
- **international:** C08F2/26
- **european:**
Application number: JP19750128465 19751024
Priority number(s):

Abstract of JP52052984

PURPOSE: To make a vinyl polymerization system with excellent dispersibility of emulsion and slight sticking of polymer scales to the polymerization apparatus, by the use of a specific emulsifier.



(4,000円)

特 許 願 (I)

昭和50年10月20日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

シウゴウホウホウ
ビニルモノマーの重合方法

2. 発明者

アマガキシカミ シマザキタ
住所 兵庫県尼崎市上の島字北カリカエ67

氏名 ミズ ノ テア ヤ
水 野 哲 也 (ほか1名)

3. 特許出願人

コウセイシクタク カノウチヨウ
住所 兵庫県神戸市生田区加納町6丁目15番地

シンニツウカガク
名称 新日東化学株式会社

グズ ハラ マル
代表者 苅 原 守

4. 代理人 甲541

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
電話 大阪 (06) 262-5521

氏名 弁理士 (6214) 青山 葆 (ほか1名)

56 128465

明 細 書

1. 発明の名称

ビニルモノマーの重合方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式:



(式中、mは2~4の整数、Arは置換基を有することもあるアリール基を表わす)で表わされる基を疎水基とする界面活性剤を乳化分散剤として用いることを特徴とするビニルモノマー重合方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はビニルモノマーの重合方法に関する。更に詳しくは、重合装置への重合物の附着が少くしかも乳化分散性において優れたビニル重合系を提供する方法に関する。

従来ビニル化合物の乳化または懸濁重合用乳化分散剤としては種々のものが検討され実用化されている。しかしこれらの多くは重合物の重合装置への附着を防止する効果に乏しく、その上フッ素系モノマーの乳化重合に対し有効なものは数少な

⑪特開昭 52-52984

⑬公開日 昭52.(1977) 4.28

⑭特願昭 50-128465

⑮出願日 昭50.(1975) 10.24

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 6779 45
7342 45 6779 45
7342 45
6779 45

⑯日本分類

26(B)B0
26(B)A15/
26(B)B121/
26(B)C121
26(B)C122

⑰Int.Cl?

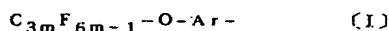
C08F 2/26

識別
記号

い。重合装置への重合物の附着は、重合生成物中に酸やフィツシュ・アイを生ずる原因となり、重合温度の制御を困難にするため製品の性質に悪影響を及ぼす等、極めて由々しい問題を若起している。このような附着を抑制するため、乳化剤を必要量以上に使用することが有効な場合もあるが、このような使用は得られる重合体の後使用においてしばしば好ましくない問題を生ずる原因となる。含フッ素ビニル化合物の乳化重合に有用な乳化剤としては、例えば米国特許第2,559,749号、米国特許第2,559,752号、特公昭39-24,263号等がある。これらに開示された乳化剤は直鎖のフルオロアルキル基を成分とするものであり極めて高価である他、通常の使用量では重合物の附着防止効果に乏しい。

本発明は上記欠点を改良したビニルモノマー重合用乳化剤ならびに重合装置への重合物の附着を抑制するビニルモノマー重合法を提供するものである。

即ち、一般式:



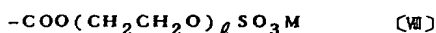
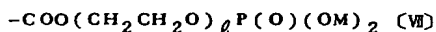
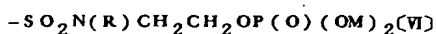
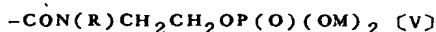
(式中、 m は2～4の整数、 Ar は置換基を有することもあるアリール基を表わす)で表わされる基を疎水基とする界面活性剤を乳化分散剤として使用することを特徴とするビニルモノマー重合方法に関する。

本発明に使用される含フッ素界面活性剤の疎水基はヘキサフルオロプロペンオリゴマーをプロトン受容体の存在下、置換基を有することもあるヒドロキシアリール化合物と反応させて得られるパーフルオロアルケニルオキシアリール基であり、親水基は通常の炭化水素系界面活性剤の親水基として有用な基であればよい。好ましくはアニオン性親水基である。この含フッ素界面活性剤は例えば特願昭49-82660号明細書記載の方法等により含フッ素界面活性剤としては極めて安価に製造することができる。

本発明の目的には含フッ素界面活性剤を水性媒体に対して0.0001～10重量%の範囲で使用するが、好ましくは0.01～5重量%である。

乳化、分散粒子が微かく、フィッシュ・アイや塊状物を生成せず、重合中の攪拌、重合後の過水洗工程では起泡性が低く作業性においても極めて優れている。しかもこの含フッ素界面活性剤は低毒性であり、また従来の含フッ素界面活性剤に比べ廉価である。

上記の特性を備えた本発明に係る含フッ素界面活性剤において特に親水基が次の一般式：



(式中、 M は金属塩、アンモニウム塩、低級アルキルアミン塩または水系、 n および θ は1または2を表わす)で表わされる基であるのが好ましい。これらの界面活性剤は二種以上混合して用いてもよく、他の含フッ素ビニル重合用乳化剤と併用

本発明により重合装置への重合物の附着を防止し得る重合系はビニル化合物の重合系であり、特に附着が問題となる乳化または懸濁重合である。ビニル化合物とはビニル、ビニリデン、ビニレン化合物をさし具体的には含フッ素ビニル化合物、例えばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、パーフルオロビニルエーテル等、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等である。またこれらを共重合する場合にも使用することができる。特に好ましくは含フッ素ビニル化合物を重合する場合である。

本発明の極めて有用かつ典型的な用例は含フッ素ビニル化合物の乳化重合用乳化剤としての使用である。即ち疎水基として式(I)で示される基を有する含フッ素界面活性剤をフッ素ビニル化合物の乳化重合用乳化剤として使用するときは重合物の重合装置への附着を防止できる他、それ自体極めて優れた乳化分散作用を有するのである。特に

してもよい。

本発明方法は重合がラジカル重合であるとレドックス重合であるを問わず有効である。重合条件も通常のビニル化合物の重合において採用される条件を全く変更することなくそのまま採用すればよい。但し乳化、分散剤の種類、量については本発明に係る含フッ素界面活性剤の添加により乳化、分散の均衡が崩れる場合があるので適宜に組成比率を調整する必要を生ずることがある。

本発明に係る含フッ素界面活性剤それ自体を乳化、分散剤として使用する場合においても最適の乳化または分散安定性を示す本含フッ素界面活性剤の種類および量を選定すれば十分であり、重合条件そのものを変える必要はない。得られる重合体は従来の乳化、分散剤を用いて得られる重合体に比べ性能上全く遜色がない。

以下具体的実施態様およびその効果を実施例により説明する。

実施例1.

内容積1.5ℓのステンレス製攪拌機付きオート

クレーブに脱イオン水500 ml、パーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5 g、過硫酸アンモニウム0.005 g およびホウ酸ナトリウム0.5 gを入れる。窒素置換後、四フッ化エチレンを15 kg/cm²で圧入しながら70±5℃で60分間乳化重合させる。得られるラテックスは粗大な粒子がなく、微細かつ均一であり、重合用オートクレーブへの重合体の沈着は全くみられない。ラテックスを戸過分離し十分に水洗後乾燥すると60 gの四フッ化エチレン重合体が得られる。

実施例2

内容積1.5 lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水500 ml、パーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5 g、過硫酸アンモニウム0.005 g、ホウ酸ナトリウム0.5 g、亜硫酸水素ナトリウム0.005 g および硫酸第一鉄0.002 gを加える。窒素置換後、四フッ化エチレンを20 kg/cm²で圧入しながら30±5℃で60分間重合させる。得られるラ

gと六フッ化プロペン52.5 gを使用する以外、実施例2と全く同様にして重合を行う。得られるラテックスは均一なエマルジョンであつて、フィッシュ・アイや塊状物を含まず、オートクレーブ器壁への重合物の付着は認められない。得られる共重合体の乾燥収量は67 gである。

比較例1.

含フッ素界面活性剤を使用しない以外は実施例2と全く同様にして重合させる。生成物はオートクレーブ壁面に凝集沈着する。この凝集沈着重合体をかき落して得られる重合体収量は84 gである。

比較例2.

含フッ素界面活性剤としてパーフルオロオクタン酸ナトリウム2.5 gを使用する以外は実施例2と全く同様にして重合させる。生成するラテックスは固形分11.6%の液体部分と粗大粒子17 gとからなり、オートクレーブ壁面に重合体3 gが付着していた。水洗乾燥後の総重合体量は79 gである。

テックスは粗大粒子がなく、微細かつ均一であり、オートクレーブへの重合体の沈着は全くみられない。ラテックスを戸過分離し十分に水洗後乾燥する。収量78 g。

実施例3～6

含フッ素界面活性剤の種類を変える以外実施例2と全く同様に重合を行う。使用した含フッ素界面活性剤の種類と重合物の収量を表-1に示す。いずれの場合も得られるラテックスは均一なエマルジョンであつて、フィッシュ・アイや塊状物を含まず、オートクレーブ器壁への重合物の付着は認められない。

表-1

実施例	含フッ素界面活性剤の種類	収量
3	$C_6F_{11}-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$	75 g
4	$C_9F_{17}-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{ONH}_4)_2$	80 g
5	$C_9F_{17}-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{ONH}_4)_2$	78 g
6	$C_9F_{17}-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{ONa})$	82 g

実施例7

ビニルモノマーとしてフッ化ビニリデン22.4

参考例

本発明に係る代表的含フッ素界面活性剤であるパーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムのヒメダカに対するT.L.M.値を測定する。同時にパーフルオロオクタン酸ナトリウムとアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを比較試料として試験に供する。パーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホン酸のヒメダカに対するT.L.M.値は24時間では42 ppm、48時間で40 ppmであるのに対し、パーフルオロオクタン酸ナトリウムでは前記濃度ではヒメダカは全て死亡し、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムでは24時間で10～30 ppmである。

特許出願人 新日東化学株式会社

代理人 弁理士 青山 保 ほか1名



5. 添附書類の目録

- | | |
|----------------------|----------------|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 要 領 書 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |
| (4) 願 書 副 本 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者および代理人

- (1) 発明者 ニシノミヤシロソネチヨウ
住所 兵庫県西宮市小曾根町4丁目2-5

氏名 ナカ ムラ セイ イチ
 中 村 誠 一

- (2) 代理人 〒541
住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
電話 大阪 (06) 262-5521
氏名 弁理士(7821) 皆 崎 英 士

